

# JP8201637

Publication Title:

## CONTINUOUS PRODUCTION OF SYNTHETIC RESIN LIGHT TRANSMISSION BODY

Abstract:

Abstract of JP8201637

**PURPOSE:** To continuously produce a GI type synthetic resin light transmission body having excellent optical performance, such as transmission loss and transmission band with a good productivity. **CONSTITUTION:** This process for continuous production of the synthetic resin light transmission body as an optical fiber 23 having a continuous refractive index gradient from its peripheral part to its central part includes the following four stages: (I) A stage for continuously molding a hollow body by extruding a transparent thermoplastic polymer perpendicularly downward, (II) a stage for continuously packing a radical polymerizable monomer liquid 20 having affinity to this transparent thermoplastic polymer into the resulted perpendicular hollow body via a supply pipe 2, (III) a stage for continuously producing the solid body 21 by continuously radical polymerizing the packed radical polymerizable monomer liquid 20 without changing the position of the monomer liquid level and (IV) a stage for continuously heating and stretching the lowermost part of the resulted solid body 21.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

---

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

特開平8-201637

(43)公開日 平成8年(1996)8月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 02 B 6/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

3 6 6

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全10頁)

(21)出願番号

特願平7-27412

(22)出願日

平成7年(1995)1月23日

(71)出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72)発明者 松村 泰男

神奈川県横浜市泉区上飯田4663-1-205

(72)発明者 清田 昇

神奈川県横浜市港北区仲手原2-6-12

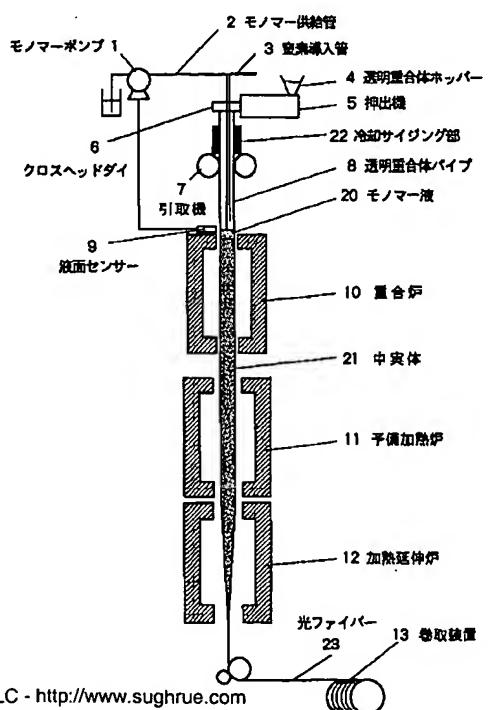
(74)代理人 弁理士 前島 肇

(54)【発明の名称】 合成樹脂光伝送体の連続的製造方法

## (57)【要約】

【目的】 伝送損失、伝送帯域などの光学性能に優れたG I型合成樹脂光伝送体を、生産性よく連続的に製造する。

【構成】 次の4工程を含む、周辺部から中央部に向かって連続的な屈折率勾配を有する光ファイバー23としての合成樹脂光伝送体の連続的製造方法、(I)熱可塑性透明重合体を鉛直下方に押し出し、中空体を連続的に成形する工程、(II)得られた鉛直な中空体内に、前記熱可塑性透明重合体に対して親和性を有するラジカル重合性モノマー液20を、供給管2を介して連続的に充填する工程、(III)モノマー液面の位置を変化させずに、充填されたラジカル重合性モノマー液20を連続的にラジカル重合させ、中実体21を連続的に製造する工程、(IV)得られた中実体21の最下部を連続的に加熱延伸する工程。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の工程(I)、(II)、(III)および(IV)を含むことを特徴とする、周辺部から中央部に向かって連続的な屈折率勾配を有する光ファイバーとしての合成樹脂光伝送体の連続的製造方法、(I)熱可塑性透明重合体を押出機から下方向鉛直に押し出すことにより、中空体を連続的に成形する工程、(II)得られた鉛直中空体内に、前記熱可塑性透明重合体に対して親和性を有するラジカル重合性モノマー液を、供給管を介して連続的に供給し充填する工程、(III)モノマー液面の位置を実質的に変化させずに、充填されたラジカル重合性モノマー液を逐次連続的にラジカル重合させ、中実体を連続的に製造する工程、(IV)得られた中実体の最下部を連続的に加熱延伸する工程。

【請求項2】 前記光ファイバーの中心部と周辺部の屈折率の差が0.005から0.035の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の連続的製造方法。

【請求項3】 前記供給管の先端とモノマー液面との位置関係が実質的に変化しないことを特徴とする請求項1に記載の連続的製造方法。

【請求項4】 前記モノマー液面の位置を検知し、その結果によりモノマー供給量を制御することを特徴とする請求項1に記載の連続的製造方法。

【請求項5】 前記工程(III)の重合領域と工程(I)Vの延伸領域の間に、予備加熱領域を設けたことを特徴とする請求項1に記載の連続的製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、周辺部から中央部に向かって連続的な屈折率勾配を有する光学性能の優れた合成樹脂光伝送体を、生産性良く連続的に製造する方法に関するものである。更に詳しくは、押出機より鉛直方向に連続的に押し出される透明重合体パイプ内に、連続的にモノマー液を供給してモノマー液を重合させることにより、周辺部から中央部に向かって連続的な屈折率勾配を有する合成樹脂光伝送体を連続的に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、光を伝送する光ファイバーとしては、石英ガラス製のものとプラスチック製のものが知られている。石英ガラス製の光ファイバーは、伝送損失が非常に小さいため、長距離の光伝送およびデータ伝送に広く用いられる。一方、プラスチック製の光ファイバーは、石英ガラス製のものに比べて伝送損失は劣るが、軽量であること、大口径で可撓性がよいこと、加工が容易で種々の素子との結合が容易であることなどの利点があり、しかも安価であるためにデータリンク等の短距離伝送用あるいはセンサーなどへの応用が計られている。プラスチック製の光ファイバーは、屈折率の様式により、

コアとクラッドと呼ばれる異なる屈折率を持つ構造からMie, PL【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のよう

なるS I型(ステップ型)と、連続した屈折率勾配を有するG I型(屈折率分布型)の二つに分類される。S I型は効率の良い方法により製造されており、ライトガイドあるいはセンサー等に利用されている。一方、G I型光ファイバーは、伝送帯域が広い利点を持ち、近距離の大容量通信への利用が期待されているが、光伝送性能が広いファイバーを効率よく生産する方法の開発が遅れている。

【0003】すなわち、プラスチック製のG I型光ファイバーの従来の製造方法としては、連続した屈折率勾配を有する棒状のプリフォームをあらかじめ製造し、これを熱延伸する方法が提案されているが(たとえば、特公昭54-30301号公報、特開昭61-130904号公報、特開昭57-185001号公報、特開平4-97302号公報、特開平4-97303号公報)、これらの製造方法はバッチプロセスであるために製造されるプリフォームの長さに限度がある。このようなプリフォームを熱延伸する方法は、(1)延伸初期において延伸装置が安定するまでファイバーの線径が安定しない、(2)1本の棒状プリフォームから得られるファイバーが短い、(3)短いファイバーをポリエチレン等の合成樹脂で被覆する際に、装置が安定するまでに被覆した部分は製品として使用できないなどの理由により、伝送損失や伝送帯域等で表示される光学性能の点では優れているが、生産性が高い光伝送体を製造する方法とはい難い。

【0004】また、複合紡糸法によりプラスチック製のG I型光ファイバーを直接製造する方法(たとえば、特開平5-142433号公報、特開平3-192310号公報)では、(1)光ファイバーの中心部まで十分に屈折率勾配を設けることが困難である、(2)得られたファイバーの透明性が不十分な場合があるなどのために、生産性としては優れているが、光学的性能の点で優れた光伝送体の製造方法とはい難い。

【0005】本発明者らは、ポリマーの組成が光ファイバーの半径方向に連続して変化しているG I型プラスチック光ファイバーについて、生産性が高く、かつ光学的性能に優れた、すなわち透明性の高いものを製造する方法を鋭意検討した結果、後記の図1で示すような装置を用い、押出機により鉛直下方に連続的に押し出された透明重合体パイプ内に、連続的にモノマー液を供給管を介して供給し、その際モノマー液のラジカル重合により生成するポリマーの上方への成長速度と、パイプの下方への押出速度を同期させることによりモノマーの液面の位置を実質的に変化させないようにし、更に中央部にポリマーが充填されたパイプの最下部を連続的に加熱延伸することからなる方法が、生産性および光伝送体の光学的性能の上から好ましいことを見出した。

## 【0006】

な事情に鑑み、伝送損失または伝送帯域として示される光学性能に優れたG I型合成樹脂光伝送体を、生産性よく連続的に製造することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1は、次の工程 (I)、(II)、(III) および (IV) を含むことを特徴とする、周辺部から中央部に向かって連続的な屈折率勾配を有する光ファイバーとしての合成樹脂光伝送体の連続的製造方法に関するものである。

(I) 熟可塑性透明重合体を押出機から下方向鉛直に押し出すことにより、中空体を連続的に成形する工程、(II) 得られた鉛直中空体内に、前記熟可塑性透明重合体に対して親和性を有するラジカル重合性モノマー液を、供給管を介して連続的に供給し充填する工程、(II I) モノマー液面の位置を実質的に変化させずに、充填されたラジカル重合性モノマー液を逐次連続的にラジカル重合させ、中実体を連続的に製造する工程、(IV) 得られた中実体の最下部を連続的に加熱延伸する工程。本発明の第2は、本発明の第1において得られる光ファイバーの中心部と周辺部の屈折率の差が0.005から0.035の範囲であることを特徴とする連続的製造方法に関する。本発明の第3は、本発明の第1において、供給管の先端とモノマー液面との位置関係が実質的に変化しないことを特徴とする連続的製造方法に関する。本発明の第4は、本発明の第1において、モノマー液面の位置を検知し、その結果によりモノマー供給量を制御することを特徴とする連続的製造方法に関する。本発明の第5は、本発明の第1において、工程 (III) の重合領域と工程 (IV) の延伸領域の間に予備加熱領域を設けたことを特徴とする連続的製造方法に関する。

【0008】以下、本発明を更に説明する。ポリマー製中空体、たとえば円筒型のポリマー製容器内に充填されたモノマーを、外部から加熱したり光線を照射することにより、ポリマー製の容器壁とモノマーの重合により生成したポリマーとを一体化させ、周辺部から中心部に向かって連続的な屈折率勾配を有する光伝送体を製造する方法としては、屈折率勾配が発現する原理はそれぞれ異なるが、従来、次のような提案がなされている。

(A) 透明なポリマー製パイプの中に反応性比と屈折率が異なる2種類のモノマーを充填し、外周部より重合させることにより、反応性比の高いモノマーが優先的に外周部に多く含まれるようにして屈折率勾配を形成する方法(特開昭61-130904号公報および特開平5-45502号公報など)、(B) モノマーに対して親和性を有する透明なポリマー製パイプの中に、屈折率の異なる2種類のモノマーを充填して外周部より重合せることに際し、一方のモノマーが選択的にゲル内に拡散されることを利用して屈折率勾配を形成する方法(特開平4-97302号公報など)、(C) 重合によりポリマーとしたときの屈折率がパイプを構成するモノマーの屈折率Mi68, PULG-耐熱性のないが加熱延伸することにより、光ファ

と異なり、かつパイプを構成するポリマーに対して親和性を有するモノマーを、上記パイプに充填して外周部よりモノマーを重合させるに際し、パイプ形成ポリマーがモノマーに溶解することを利用して屈折率勾配を形成する方法(特開平4-97303号公報など)、(D) 重合性モノマーと重合に関与しない異屈折率物質とをポリマー製のパイプに充填し、外周部より重合させるに際し、異屈折率物質が中央部に濃縮されることを利用して屈折率勾配を形成する方法(特開平5-808488号公報など)等が挙げられる。上記の方法は、いずれもポリマー製の透明中空体の中にモノマーを含む液を充填し、モノマーを外部から付与するエネルギーによりモノマー液面より順次重合させるものであって、このような方法により上記モノマーの重合体が中空体壁を構成するポリマーと一体化して、周辺部から中心部に向かって屈折率勾配を有する光伝送体が得られる。本発明は、これらの方法に適用することができるものである。

【0009】以下、本発明の方法を添付図面により更に説明する。図1は、プラスチック製光伝送体の製造装置を示す略示立面図である。図1の装置によりプラスチック製の光伝送体を製造する方法は、(1) 透明重合体を連続的に押し出し、パイプ形状の中空体を成形する工程、(2) パイプ内にモノマー混合液を連続的に供給する工程、(3) モノマーが充填されたパイプの内部でモノマーを順次重合させることにより屈折率勾配を発現させる工程および(4) 得られた中実体(パイプ内部が重合体で充満した円筒状成形体)を連続的に加熱延伸しファイバーを製造する工程から構成されている。すなわち、透明重合体ホッパー4から透明重合体を供給し、パイプ引取機7で引き取りながら押出機5のクロスヘッドダイ6を通して溶融押し出しを行い、冷却サイジング部22を経て、透明重合体パイプ8を鉛直下方に連続的に引き取る。一方、モノマーポンプ1およびモノマー供給管2を経て、モノマー液を連続的に透明重合体パイプ8内に供給し、充填する。透明重合体パイプ8内には窒素導入管3を経て窒素を導入する。透明重合体パイプ8内に導入されたモノマー液20の液面は、液面センサー9により位置を検出し、そのデータをモノマー供給ポンプ1にフィードバックすることにより、上記液面の位置を制御する。透明重合体パイプ8内に導入されたモノマー液は、重合炉10により間接的に外部から加熱され、モノマーは重合固化する。ここで、重合炉10における加熱は、透明重合体パイプ8をある程度軟化させることはあるが、溶融したり極端に変形させるような高温で行うものではない。上記のようにして、中空体内部も固化し透明重合体と一体化した中実体21が連続して製造される。次に、得られた中実体21を必要に応じて予備加熱炉11により間接的に外部加熱を行った後、加熱延伸炉12において加熱し、中実体を軟化溶融させ、巻取装置

5

イバー23を連続的に製造する。

【0010】以下、各工程ごとに更に説明する。

工程(I)：この工程においては、熱可塑性透明重合体を押出機から鉛直下方に押し出すことにより、中空体を連続的に成形する。長尺な中空体であればよく、特にその形状は限定されないが、通常は円筒形、すなわちパイプ状である。押出機から鉛直下方に連続的に押し出され、冷却固化することにより成形された透明重合体パイプの内部において、後に述べるように充填したモノマー液を連続的に重合させる。このときパイプ押出速度はポリマー成長速度および加熱延伸速度と同期していることが必要である。

【0011】鉛直下方に押し出されるパイプ状の中空体を構成する透明重合体は、最終的には内部に注入され重合したモノマーと一体化して光伝送体の外周部となるため、光伝送体の中央部を形成するポリマーあるいはその成分モノマーに対する親和性が大きくかつ透明であることが好ましい。この透明重合体は、通常ラジカル重合活性基を1個有する単官能性モノマーの単独重合体または2種以上の共重合体である。また押出機で溶融押し出しを行ってパイプを成形するためには、熱可塑性であることが必要であり、熱可塑性である限り多官能性モノマーを使用することもできる。中央部すなわちパイプ内部で重合させるべきモノマーと同一のモノマー、そのモノマーに対し親和性が大きいモノマーまたはそれらを含むモノマー混合物を重合して得られる透明重合体を使用することが特に好ましい。すなわち、本発明においてパイプ状の中空体を構成する透明重合体を製造するために使用するモノマーは、ラジカル重合性であることが好ましく、従って、ラジカル重合活性のある官能基、たとえばアリル基、アクリル基、メタクリル基およびビニル基のような炭素一炭素二重結合を1個以上有するモノマーが用いられる。前記(A)から(D)の方法において用いられる透明容器を構成する熱可塑性樹脂であれば、いずれも使用することができる。

【0012】透明重合体を得るためのモノマーとして、  
具体的には、塩化ビニル、酢酸ビニル、ステレン、 $\alpha$ -  
メチルスチレン、パラクロロスチレン、アクリロニトリ  
ル、メタクリロニトリル、フェニル酢酸ビニル、安息香  
酸ビニル、フッ化ビニル、ビニルナフタレン、フッ化ビ  
ニリデン、メチルアクリレート、メチルメタクリレ  
ト、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチ  
ルアクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシ  
ルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェ  
ニルアクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジル  
アクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルアクリ  
レート、ナフチルメタクリレート、アダマンチルアクリ  
レート、アダマンチルメタクリレート、2-ヒドロキ  
シエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリ  
レート、2-フェノキシエチル~~重合性を有する~~由~~有する~~のモノマー

6

ノキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2-メチルグリシジルアクリレート、2-メチルグリシジルメタクリレート、エビチオアクリレート、エビチオメタクリレート、パーフルオロアルキルアクリレート、パーフルオロアルキルメタクリレートなどが挙げられる。前述のように、得られた透明重合体が熱可塑性である限り、多官能モノマーを用いることもできる。これらの中でも、スチレンの他に、アクリレート系またはメタクリレート系モノマー、たとえばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、パーフルオロアルキルアクリレート、パーフルオロアルキルメタクリレートなどが特に好ましい。

【0013】上記ラジカル重合性モノマーから本発明に用いる透明重合体を得る方法は、特に限定されず、熱重合、光重合などの従来公知の方法により適宜に重合を行ふことができる。このようにして製造された熱可塑性透明重合体としてのポリマーをパイプ状に成形する。ここで透明重合体は、パイプの押出成形に適した溶融粘度を有することが必要である。すなわち、透明重合体の押出温度における溶融粘度が大きすぎても小さすぎても好ましくない。分子量が大きすぎると溶融粘度が増大するために好ましくなく、また、分子量が小さすぎると、パイプ自体あるいは本発明の光伝送体の機械的強度が不足して好ましくない。このような観点から、通常は溶融粘度に相關する物性として分子量が用いられる。本発明においては平均分子量1万から100万の範囲において選択することが適当であり、好ましくは5万から20万の範囲である。

【0014】中空体製造のための押出機としては、通常のプラスチックパイプ押出成形用のものが用いられる。本発明においては、パイプを鉛直下方に連続的に押し出して製造するが、更にダイ内型を貫通してモノマー液供給管をパイプの中心近くに設置することが必要である。このような観点から、押出機のダイとしては、簡便性も考慮してクロスヘッドダイを利用することが適当である。  
40 図2は、クロスヘッドダイ6の縦断面図である。図2において、押出機(図示せず)から供給される溶融した透明重合体16は、ダイ内型14およびダイ外型15により構成される間隙、すなわち図2の直交斜線部分を通りパイプ状に成形される。クロスヘッドダイ6には、モノマー供給管2と窒素導入管3が貫通しており、更にモノマー供給管2は窒素導入管3の内部を貫通している。なおモノマー供給管2は、ダイ周辺の高温部分に触れないように、パイプの中心に沿ってクロスヘッドダイ6を貫通している。高温の部分に触れると、たとえば供給管内にモノマーが蓄積して供給管を閉塞することがあ

る。また、上記のようにダイス内型14の中央に、窒素ガス等の不活性ガスを導入できるようにしておくことにより、パイプ内径を安定化させるとともに、透明重合体パイプを内側から冷却し、重合領域内においては酸素による反応阻害を防止することができる。

【0015】押出機のクロスヘッドダイから下方に押し出されるパイプの内径は、通常40mm以下である。内径は大きいほど生産性は向上するが、余り大きすぎると後述の周辺部から中心部に向かって連続的に変化する屈折率を形成することが困難になり、S I型分布に近いファイバーとなるため、光伝送帯域は狭くなる。従って、内径は特に6~25mmの範囲が好ましい。成形されるパイプの肉厚は小さい方が光伝送体の光学性能の点で好ましいが、後述のように温度の高い重合炉10内でパイプ形状を保持するには機械的強度が必要であることを考慮すると、あまり薄いものは好ましくない。このような観点から2mm以上の肉厚を有することが好ましく、通常は2~100mmの範囲である。

【0016】このようにして押し出されたパイプは、必要に応じサイジングおよび冷却を行った後、鉛直下方にパイプ引取機7で引き取られる。冷却サイジング部22における冷却方法としては、空冷あるいは適宜の冷媒を用いる常法の冷却装置を任意に選択することができる。この冷却により、溶融押出しにより成形された中空体を固化させるとともに、重合炉10に入るまでのパイプの温度を重合温度以下にすることができる。重合炉10に入る前のパイプの温度は、好ましくは、重合温度より20℃以上低い温度とする。重合領域前のパイプの温度が高いと、モノマー液面で蒸発したモノマー蒸気によりパイプが溶解または膨潤し、得られるファイバーに屈折率勾配の乱れが生じて好ましくない。蒸発が更に激しくなるとパイプが溶断することもある。

【0017】パイプ引取機7は、キャタピラ式のものでもロール式のものでもよいが、精度良く等速度で引き取ることが肝要である。引取速度は後述するポリマーの成長速度に同期させることが肝要であり、通常は0.01mm/minから3.0mm/minの範囲で選択することができる。更に好ましくは0.1から1.5mm/minの範囲である。

【0018】工程(II)：この工程においては、上記のようにして得られた鉛直な中空体内に、前記熱可塑性透明重合体に対して親和性を有するラジカル重合性モノマー液を、供給管を介して連続的に供給し充填する。図3は、重合領域の略示部分縦断面図である。モノマー液はモノマー供給管2を経て連続的に供給される。ここで、図3に示されるように、上記供給管の先端はモノマー液面の近傍にあることが必要であり、モノマー液面から上下5mm以内に位置することが特に好ましい。供給管の先端がモノマー液面から5mm以上下の液中に入ると、供給管はポリマーで閉塞しやすくなる。<sup>by供給管のM10, P15</sup>供給管のM10, P15による閉塞する方法が最も容易である。

先端が液面から5mm以上上方に離れると、モノマー液滴が液面に落ちるときの衝撃が液面を乱すために、得られるファイバーの屈折率勾配が乱れやすくなり、いずれも好ましくない。

【0019】モノマー液の供給速度は、モノマー液面を常に同一の位置に保つように選ばれる。ここでパイプの降下速度(パイプ引取速度)が速すぎる場合は、未反応モノマーの部分が多くなり、重合収縮により気泡が生じやすくなる。この場合は連続的な屈折率勾配が形成され難くなり、屈折率分布の形状がS I型に近くなるので好ましくない。一方、パイプ引取速度が遅すぎるとファイバーの生産性が低くなる。通常は、前記の通り0.01~3.0mm/minの範囲内でポリマーが成長するように選択する。好ましくは0.1~1.5mm/minの範囲である。本発明においては、モノマー供給速度とパイプ押出速度を同一にするのみでは、モノマー液面を一定の位置に保つことは困難である。一般にモノマーが重合すると体積は収縮するため、モノマー供給速度はポリマー成長速度より大きくする必要がある。しかし、モノマー供給速度とポリマー成長速度の差を考慮してパイプ押出速度とモノマー供給速度とを一定の速度比に保つように設定しても、時間の経過とともに液面レベルが変動することがしばしば見られた。これはパイプ内径のわずかな変動に起因するものであることがわかった。

【0020】更に、本発明において熱重合を用いる場合に、モノマー液面は重合炉10の僅か上方に位置することが必要である。具体的には0.5~30mmの距離である。モノマー液面が加熱領域の中にある場合は、パイプがモノマー液面より上部まで加熱されることになる。この場合に、モノマー液面で発生したモノマー蒸気が上部の加熱されたパイプを侵し、パイプが溶解または膨潤し、屈折率分布に乱れが生じるので好ましくない。蒸発が更に激しくなるとパイプが溶断することもある。また、モノマー液面が加熱領域の上端よりも30mm以上離れた位置にあると、加熱炉の外のパイプ内に存在する未反応モノマーの量が多くなり、モノマーは透明重合体に対して親和性を有するためにパイプがモノマー混合液に溶解または膨潤することがある。これもまたパイプ溶断の原因となるので好ましくない。

【0021】そこで、モノマー液面の位置を一定に保つためには、適宜のセンサーによりモノマー液面の位置を常に検知し、その位置に応じてモノマー液の供給量を制御するようにすることが好ましい。このためには、たとえば、図1および図3に示すように、パイプ側面から発光ダイオード(LED)などの適宜の光源(図示せず)を用いて光線を照射し、その反射光あるいは透過光を適宜の液面センサー9、たとえばファイバーセンサーで検出し、そのデータをモノマー供給ポンプ1にフィードバックして、モノマー液面を一定に保つようにモノマー供給管はポリマーで閉塞しやすくなる。<sup>by供給管のM10, P15</sup>供給管のM10, P15による閉塞する方法が最も容易である。

【0022】透明中空体内に供給するモノマー液としては、前記(A)から(D)の方法において透明容器内へ注入充填したものと同様のものが用いられる。すなわち、本発明において周辺部から中心部に向かって屈折率勾配を有する重合体を製造するために使用するモノマーは、ラジカル重合性モノマーが好ましく、従って、ラジカル重合活性のある官能基、たとえばアリル基、アクリル基、メタクリル基およびビニル基のような炭素-炭素二重結合を1個以上有するモノマーが用いられる。得られるポリマーが熱可塑性である限り、多官能性のモノマーを使用することもできる。

【0023】中空体内へ供給する具体的なモノマーとしては、前記透明重合体の作製に用いたモノマーがすべて用いられる。すなわち、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラクロロスチレン、アクリロニトリル、メタクリニトリル、フェニル酢酸ビニル、安息香酸ビニル、フッ化ビニル、ビニルナフタレン、フッ化ビニリデン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルアクリレート、ナフチルメタクリレート、アマンチルアクリレート、アマンチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2-メチルグリシジルアクリレート、2-メチルグリシジルメタクリレート、エピチオアクリレート、エピチオメタクリレート、パーフルオロアルキルアクリレート、パーフルオロアルキルメタクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンの他に、アクリレート系またはメタクリレート系モノマー、たとえばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、パーフルオロアルキルアクリレート、パーフルオロアルキルメタクリレートなどが特に好ましい。

【0024】たとえば、前記(B)の方法のように、屈折率の異なる2種のモノマーを充填してこれを重合させる場合には、モノマーの組合せの例としては、ステレン／(メチルアクリレートまたはメチルメタクリレート)、(メチルアクリレートまたはメチルメタクリレート)／(ベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレート)、(メチルアクリレートまたはメチルメタクリレート)／(2,2,2-トリフルオロエチルアクリレートまたは2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート)などである。

ト) 等を挙げることができる。更に、これらの中でも、メチルアクリレートまたはメチルメタクリレートとベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレートの組合わせは、モノマーの入手のし易さ、得られるポリマーの透明度などの点で特に好ましい。なお、いずれの場合でも、必要に応じて2種またはそれ以上のモノマーの混合液を用いることができる。

【0025】このほか前記(D)の方法のように、上記ラジカル重合性モノマーの重合には関与しないが、屈折率が上記重合性モノマーが重合して生ずるポリマーの屈折率に比べて0.001以上異なる異屈折率物質を混合したモノマー液も用いることができる。このような異屈折率物質としては、重合活性は有しない物質であって、重合すべきモノマーや生成するポリマーに良く相溶し、透明体を形成するものが用いられる。重合すべきモノマーあるいは他の液状の異屈折率物質に溶解し、かつ生成ポリマーにも良く相溶して析出し難い物質であれば、固体であっても使用することができる。液状の場合には、沸点が低すぎると重合時はもちろん、その後においても長期間使用する際に蒸発があるので、難揮発性であることが好ましい。

【0 2 6】異屈折率物質の具体例としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ベンジルn-ブチル、1-メトキシフェニル-1-フェニルエタン、安息香酸ベンジル、ジベンジルエーテル、フェノキシトルエン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフイドなどの芳香族環を2個または3個有する含酸素化合物または含窒素化合物；プロモベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、1,2-ジプロモエタンなどのハロゲン化炭化水素；ビフェニル、モノイソブチルビフェニル、ジイソブチルナフタレン、ジフェニルメタン、フェニル(sec-ブチルフェニル)メタン、フェニルトルメタン、フェニルキシリルメタン、1,1-ジフェニルエタン、1,1-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、1-フェニル-1-(ジメチルフェニル)エタン、1-フェニル-1-(sec-ブチルフェニル)エタン、1,2-ジフェニルエタンなどの縮合または非縮合型芳香環を2個有する芳香族炭化水素；ジスチリルベンゼン、ジベンジルベンゼン、ジベンジルトルエンなどの芳香環を3個有する縮合または非縮合型芳香族炭化水素などが挙げられる。この中でも特に安定性の点から、縮合または非縮合型芳香環を2個または3個有する芳香族炭化水素が好ましい。

【0027】上記異屈折率物質の混合割合は、モノマーなどとの相溶範囲などを考慮し、製造すべき光伝送体の屈折率勾配に応じて任意に決定する。たとえば、1～100重量%の範囲で適宜に選択することができる。

【0028】そのほか、モノマー液には公知のラジカル重合開始剤を、必要に応じ任意の量で混合することがで

合とを併用することもでき、光重合開始剤を必要に応じて任意の量で混合することができる。熱ラジカル重合開始剤としては、たとえばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類およびアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレノニトリル等のアゾビス類等を使用することができ、その使用量はモノマーの0.1～10重量%である。また、光(紫外線)重合開始剤としては、たとえば、ベンゾインメチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ヒドロキシフェニルケトン、1,1-ジクロロアセトフェノン、チオキサントン類、あるいはアミン併用のベンゾフェノン類などが挙げられる。

【0029】また、モノマー液には必要に応じて四塩化炭素、四臭化炭素等のアルキルハライド類あるいはブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、2-メルカブトエタノールあるいはチオグリコール酸オクチル等のアルキルメルカプタン類などの分子量調整剤を適宜用いることもできる。また、得られるポリマーの透明性や物性を阻害しない限り、任意の添加剤、たとえば酸化防止剤、光安定剤などを加えることができる。

【0030】工程 (III) : この工程においては、モノマー液面の位置を実質的に変化させずに、充填されたラジカル重合性モノマー液を逐次連続的にラジカル重合させ、中実体を連続的に製造する。中心部にモノマー供給管2を有し、内部が窒素ガスに満たされ連続して下方に伸びている透明重合体パイプ8は、次に鉛直下方に位置する重合炉10に導かれる。重合炉10内において、透明重合体パイプ8内に充填されたモノマーが重合する。熱重合による場合は、その温度は透明重合体パイプ内に充填されたモノマーが重合するために十分な温度であればよく、50～150℃の範囲から選択することができる。ただしモノマー溶液の沸点以下であることが必要であり、好ましくは、モノマー溶液の沸点より5℃以上低い温度である。これより温度が高いと、モノマー溶液が沸騰し、得られたファイバーの屈折率の乱れや気泡の原因となり、光伝送体は性能が低下して製品とすることができない。

【0031】パイプおよび供給されたモノマーの加熱には、光線による方法あるいはパイプ外部を熱風などの熱媒で加熱する方法を適宜に利用することができ、更にこれらを併用することもできる。一般的には装置が簡便であることから、円筒形のヒーターによる外部加熱の方法あるいは熱風をパイプ外部に吹き付ける方法が最も好ましい。この場合にも、供給管内でモノマー液が重合しないように注意しなければならない。重合炉10の長さに特に制限はないが、重合炉出口ではモノマーの95%以上の重合が終了していることが好ましい。

を5%未満にするためには、パイプの重合炉内における滞留時間が12時間以上でなければならない。更に好ましくは24時間以上である。重合時間が短く重合が不十分な場合には、残留するモノマーが原因となって延伸時に激しく発泡する。

【0032】工程(IV)：この工程においては、上記において得られた中実体の最下部を連続的に加熱延伸する。パイプ内部にポリマーが充满した中実体21の最下端は、重合炉10を出た後、そのまま鉛直下方に設置された加熱延伸炉12に導かれる。必要に応じて加熱延伸炉の上部に予備加熱炉11を設けることができ、これにより延伸温度を下げることが可能となる。予備加熱炉11内の温度は、加熱延伸炉12内の温度と重合炉内温度との中间で適宜選択することができる。加熱延伸炉12内の温度は、150～250℃の範囲で適宜選択することができるが、温度が高すぎると中実体が発泡しやすくなる。発泡しない範囲内では、温度が高いほどファイバーの延伸による配向は弱く、温度が低いほど配向が強いため腰の強いファイバーが得られる。重合体は加熱延伸炉12内で軟化し、巻取機13で巻き取られながら延伸される。その結果、外径0.1mmから3.0mmの太さの光ファイバー23として巻取られる。

【0033】ここで、ファイバー巻取り速度（V F）と製品のファイバー外径（D F）との積は、パイプ外径（D P）とパイプ降下速度（V P）との積と以下の関係を有することが必要である。この範囲から外れると、外径が安定し張力の一定したファイバーを得ることが困難である。

$$0.9 \times (VP \times DP^2) \leq VF \times DF^2 \leq 1.1 \times (VP \times DP^2)$$

また、広帯域な光ファイバーを得るためにには、中心部と周辺部の屈折率差が0.035以下であることが好ましい。中心部と周辺部の屈折率差が0.035よりも大きくなると屈折率勾配の制御が難しく、広帯域の光ファイバーを得ることが困難であるため好ましくない。ファイバーの中心部と周辺部の屈折率差が0.035以下であっても、開口数が不十分なために、耐屈曲性に劣ることがある。耐屈曲性に優れ、高開口数の光ファイバーを得るためにには、ファイバー外周部に低屈折率層を設けることが効果的である。低屈折率層はファイバー内を伝搬してきた光を全反射してファイバー中心部へ戻す作用を示し、耐屈曲性に優れたファイバーが得られる。光ファイバーの中心部と低屈折率層との屈折率差は大きければ大きいほど開口数が大きくなるが、少なくとも0.08以上であることが好ましい。

【0034】本発明における低屈折率層の材料としては、周辺部から中心部に向かって屈折率勾配を持つ重合体との密着性が良く、重合体の中心部よりも屈折率が0.08以上低い重合体であればよい。具体的には、フミド、Pビ素化アルキルメチルケトンまたはフッ素化アルキルメチルケトン

タクリレートの単独重合体および共重合可能なモノマーとの共重合体、フッ化ビニリデンの単独重合体および共重合可能なモノマーとの共重合体、フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体、フルオロオレフィン-塩化ビニリデン共重合体、パーフルオロ環状エーテル系重合体などの含フッ素透明樹脂、シリコーン樹脂などを挙げることができる。

【0035】低屈折率層を製造するために使用されるモノマーの具体例のうち、フッ素化アルキルアクリレートおよびフッ素化アルキルメタクリレートとしては、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロベンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロベンチルメタクリレート等が挙げられる。これらの中でも2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロベンチルアクリレートおよび2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロベンチルメタクリレートは、中心部と低屈折率層との屈折率差を大きくすることができ、高開口数の光ファイバーを得ることができるので特に好ましい。

【0036】上記フッ素化アルキルアクリレートまたはフッ素化アルキルメタクリレートと共に重合可能なモノマーとしては、たとえばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルアクリレート、n-ブロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート等のアクリレート類またはメタクリレート類が挙げられ、得られるポリマーの透明性の点からメチルアクリレートおよびメチルメタクリレートが最も好ましい。またフッ化ビニリデンと共に重合可能なモノマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロアセトンなどが挙げられる。

【0037】本発明のG I型プラスチック光ファイバーの低屈折率層の厚みは1~200μmとすることが好ましく、特に好ましくは3~20μmである。低屈折率層の厚みが1μm未満であると、低屈折率層の表面に微細な傷が生じた際に、その部分で光が散乱し伝送損失が増加するので好ましくない。一方、低屈折率層の厚さが200μmを越えると、実質的に光を伝達するコア部の断面積が小さくなり、光ファイバーの光伝送量が少なくななるため好ましくない。

【0038】本発明のファイバは、記載の方法で製造M160、P変調法によく求めた伝送帯域は384MHz·kmであり、

した後、常法に従い保護のための被覆を施す。たとえばポリエチレンあるいは塩化ビニル樹脂で被覆を行うことにより、製品としての光ケーブルあるいはコードが得られる。

### 【0039】

【実施例】実施例により本発明を更に説明する。

#### ＜参考例＞（透明重合体の製造）

連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタン0.2重量%、および重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5重量%を加えたメチルメタクリレートを、常法に従い熱重合させ、更に減圧下で脱気することにより、未反応モノマー含有量が0.5%以下であり、重量平均分子量が72,000のポリメチルメタクリレート（PMMA）を得た。

【0040】＜実施例1＞図1の装置を用いてG I型ファイバーを製造した。すなわち、参考例で得たPMMAをパイプ押出機5を経て、クロスヘッドダイ6に導入し、内径20mm、厚み3mmのPMMAパイプを鉛直下方に押し出し、パイプ引取機7で正確に0.6mm/minの速度で引き取った。更に透明重合体パイプ8を下部に設置されている長さ1mの重合炉10内に導いた。重合炉10は90℃に保持された空気浴であり、その中に垂直に保持されているパイプ8内に、モノマー液面より0.5cm上部にモノマー供給管の先端を設け、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタン0.2重量%および重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5重量%を加えたメチルメタクリレート（MMA）とベンジルメタクリレート（BZMA）との混合液（仕込み重量比=4:1）を供給管を通して徐々に上部から供給しながら重合させた。モノマー液面は常にLED光源を用いた液面センサー9で検知し、液面を一定に保つようにモノマー供給ポンプ1を運転した。重合の間、モノマー供給管の先端は常にモノマー液面から0.5cm上部に、またモノマー液面は常に重合炉10としての空気浴槽の上端より0.5cm上になるよう保った。内部でポリマーが成長したパイプを、130℃に保持した長さ0.6mの空気浴からなる予備加熱炉11に導入した。続いて210℃に設定された円筒型の加熱延伸炉12内で間接加熱しながら熱延伸することにより、直径0.50mmの光ファイバーを1分間当たり162cmの速度で製造した。得られた光ファイバーには気泡が見られなかった。また横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定した結果を図4に示すが、中心部と周辺部の屈折率差は0.015であり、半径方向に連続的に屈折率が変化していることがわかった。この屈折率勾配は、ファイバーのいかなる部分で測定しても同様であった。なお、図4において横軸は光ファイバー中心部からの距離の比率を、また縦軸は最も高い屈折率と特定の距離における屈折率との差をそれぞれ示す。光学性能としては、パルス

40 の光ファイバーを1分間当たり162cmの速度で製造した。得られた光ファイバーには気泡が見られなかった。また横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定した結果を図4に示すが、中心部と周辺部の屈折率差は0.015であり、半径方向に連続的に屈折率が変化していることがわかった。この屈折率勾配は、ファイバーのいかなる部分で測定しても同様であった。なお、図4において横軸は光ファイバー中心部からの距離の比率を、また縦軸は最も高い屈折率と特定の距離における屈折率との差をそれぞれ示す。光学性能としては、パルス

カットバック法による伝送損失は230dB/kmであった。

【0041】(低屈折率層の付与)得られた光ファイバーの表面に、紫外線硬化型フッ素樹脂(硬化後の屈折率1.38;商品名:DEFENSA 7702A、大日本インキ化学工業(株)製)を塗布し、80W/cmの高圧水銀灯3本からなる紫外線照射機に連続的に導き、紫外線を20秒照射して厚さ10μmの低屈折率層を設けた。中心部と外周の低屈折率層との屈折率の差は0.124であった。このようにして得た低屈折率層を有する光ファイバーを、常法によりポリエチレン樹脂で被覆し、直径1.2mmの光ファイバーコードを得た。得られた光ファイバーコードの伝送帯域は209MHz·kmであった。上記の低屈折率層を有する光ファイバーコードについて、曲げ損失の測定を行うため、2mの長さに切断し、その一端から白色光を入射し、円筒に巻き付ける前の出射光量(A)および直径20mmの円筒に1回巻\*

\*き付けたときの出射光量(B)を測定し、次式により曲げによる損失の増加(以下、「曲げ損失」という)を算出した。その結果、曲げ損失は1.41dBであり、本実施例で得られた低屈折率層を有しない光ファイバーをポリエチレンで被覆した光ファイバーコードの曲げ損失7.88dBと比べて良好な値であった。

$$\text{曲げ損失 (dB)} = -10 \log [\text{出射光量 (B)} / \text{出射光量 (A)}]$$

【0042】<実施例2~6>実施例1において重合させたベンジルメタクリレート(BzMA)の代わりに下記表1に示す化合物を用い、更に重合炉10内の温度を70℃とした以外は実施例1と同様の操作を行うことにより、表1に示す性能の光ファイバーを得た。なお、得られた光ファイバーの屈折率分布の分布形状は、全て実施例1の図4と同様であった。

【0043】

【表1】

実施例	実施例1のベンジルメタクリレートに代わる化合物	延伸温度(℃)	伝送損失(dB/km)	伝送帯域(NHz·km)
2	スチレン	210	410	355
3	安息香酸ビニル	205	298	280
4	ジベンジルトルエン	180	206	264
5	フタル酸ベンジルn-ブチル	180	190	350
6	ジフェニルスルフィド	180	183	420

【0044】<実施例7>実施例1において、押出機5からパイプを1.5mm/minの速度で引き取った。そのパイプを下部に設置されている長さ2mの重合炉10に導いたほかは実施例1と同様に操作した。重合炉10を出した後、実施例1と同様に熱延伸することにより直径0.50mmの光ファイバーを1分間当たり400cmの割合で得た。得られた光ファイバーには気泡もなく、また実施例1と同様に連続的に変化する屈折率が得られた。伝送帯域は326MHz·kmであり、伝送損失は282dB/kmであった。

【0045】<比較例1>押し出されたパイプをパイプ引取機で正確に3.2mm/minの速度で引き取り、下部に設置されている長さ5mの重合炉に導いた以外は実施例1と同様な操作を行った。得られた光ファイバーの屈折率分布を測定したところ、中心部と周辺部の屈折率差は0.018であったが、図5に示すように疑似S I型の屈折率分布が形成されていた。また、その伝送帯域を測定したところ80MHz·kmであった。この結果から、押出速度が速すぎる場合には連続した屈折率勾配が形成されないことがわかる。

【0046】<比較例2>液面センサーによるモノマー液面の位置の調節を行わず、それ以外は実施例1と同様にして重合反応を行ったところ、供給管の先端に対してモノマー液面が上下に変動した。

に、供給管の先端は液面より最大25mm下まで達した。その結果、得られたファイバーの外径は0.25~0.90mmの範囲で変動が著しかった。このように外径が著しく変動するファイバーにおいては均一なポリエチレン被覆が困難であった。従って、供給管の先端とモノマー液面の相対的位置が一定しない場合には、ファイバー外径の変動が大きいことがわかる。

【0047】

【発明の効果】本発明の方法によれば、伝送損失が少なくまた伝送帯域が広い、光学性能に優れたG I型光ファイバーを、生産性よく連続的に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成樹脂光伝送体の製造装置の略示立面図である。

【図2】図1の装置において用いる押出機のクロスヘッドダイの縦断面図である。

【図3】本発明における重合領域の略示部分縦断面図である。

【図4】実施例1で得られた光ファイバーの半径方向における屈折率分布を示すグラフである。

【図5】比較例1で得られた光ファイバーの半径方向における屈折率分布を示すグラフである。

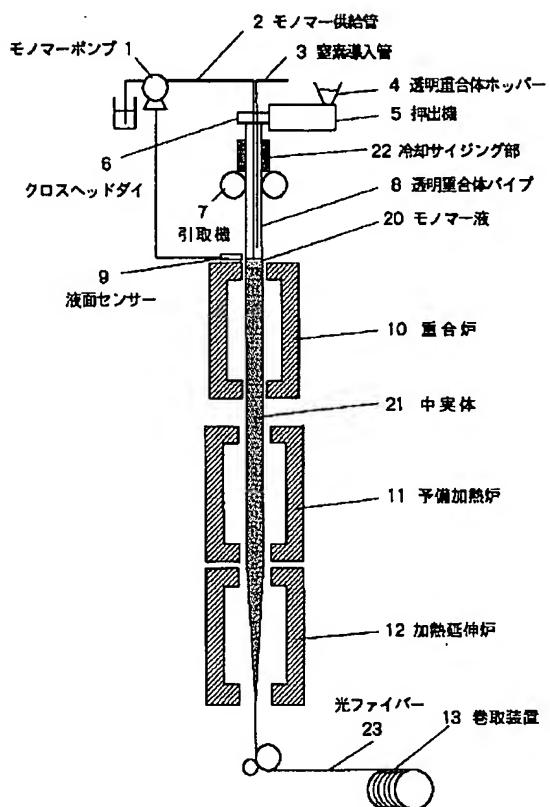
17

- 1 モノマーポンプ
- 2 モノマー供給管
- 3 窒素導入管
- 4 透明重合体ホッパー
- 5 押出機
- 6 クロスヘッドダイ
- 7 パイプ引取機
- 8 透明重合体パイプ
- 9 液面センサー
- 10 重合炉

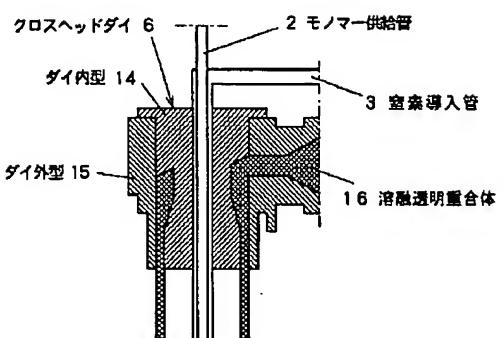
18

- 11 予備加熱炉
- 12 加熱延伸炉
- 13 卷取機
- 14 ダイ内型
- 15 ダイ外型
- 16 溶融透明重合体
- 20 モノマー液
- 21 中実体
- 22 冷却サイジング部
- 10 23 光ファイバー

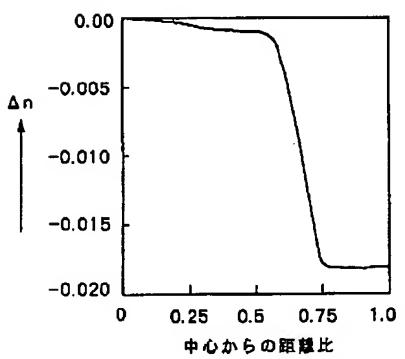
【図1】



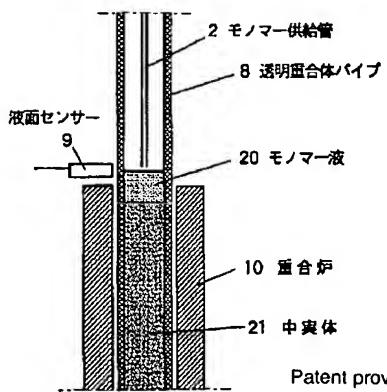
【図2】



【図5】



【図3】



【図4】

